PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGE
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08J 9/12, C09K 3/30 | A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/14354

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Mai 1996 (17.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04122

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Oktober 1995 (20.10.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 39 082.3	2. November 1994 (02.11.94)	DE
195 02 708.6	28. Januar 1995 (28.01.95)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KRÜCKE, Werner [DE/DE]; Ferdinand-Wallbrecht-Strasse 52, D-30163 Hannover (DE).

(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharma Deutschland GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, PL, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: FOAMING AGENTS CONTAINING LIQUID CARBON DIOXIDE

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGES KOHLENDIOXID ENTHALTENDE TREIBMITTEL

(57) Abstract

The invention concerns a process for preparing foamed plastics, wherein a liquid foaming agent composition containing carbon dioxide liquefied under pressure is used. In addition to the carbon dioxide liquefied under pressure, all conventional liquid physical foaming agents such as alcohols, aliphatic or cyclical hydrocarbons, halogenous hydrocarbons or halogenous ethers can be used. The process is suitable in particular for preparing foamed polyethylene, polystyrene or polyurethane plastics. Foaming agent compositions containing carbon dioxide liquefied under pressure are also suitable for producing single or multi-component polyurethane foamed materials. In addition to the carbon dioxide liquefied under pressure all conventional liquid physical foaming agents such as ethers, ketones, aliphatic or cyclical hydrocarbons, halogenous hydrocarbons or halogenous ethers can be used. The invention further concerns a process for preparing these foaming agent compositions.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe, bei dem man eine flüssige Treibmittelzusammensetzung einsetzt, welche unter Druck verflüssigtes Kohlendioxid enthält. Neben dem unter Druck verflüssigtem Kohlendioxid können dabei alle üblichen flüssigen physikalischen Treibmittel wie Alkohole, aliphatische oder cyclische Kohlenwasserstoffe, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe oder halogenhaltige Ether verwendet werden. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung geschäumter Polyethlen-, Polystyrol- oder Polyurethan-Kunststoffe. Treibmittelzusammensetzungen, welche unter Druck verflüssigtes Kohlendioxid enthalten, eignen sich auch zur Erzeugung von Einkomponenten- oder Mehrkomponenten-Polyurethan-Schaumstoffen. Neben dem unter Druck verflüssigtem Kohlendioxid können auch hier alle üblichen flüssigen physikalischen Treibmittel wie Ether, Ketone, aliphatische oder cyclische Kohlenwasserstoffe, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe oder halogenhaltige Ether eingesetzt werden. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Treibmittelzusammensetzungen beschrieben.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

Flüssiges Kohlendioxid enthaltende Treibmittel

Beschreibung

Die Erfindung betrifft flüssiges Kohlendioxid enthaltende Treibmittel sowie deren Verwendung in Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe.

Die Erfindung betrifft auch Treibmittelzusammensetzungen, welche zur Herstellung von Ein- oder Mehrkomponenten-Polyurethanschaumstoffen aus Druckbehältern geeignet sind.

Der Einsatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) als Treibmittel bei der Herstellung geschäumter Kunststoffe ist aus ökologischen Gründen nicht mehr wünschenswert. Als Ersatzstoffe sind bisher auch gasförmige Substanzen, wie z. B. Kohlendioxid, vorgeschlagen worden. Kohlendioxid als gasförmiges physikalisches Treibmittel hat aber den Nachteil, daß es sich aufgrund seiner relativ niedrigen kritischen Temperatur bei der während der Produktion von Kunststoffschäumen herrschenden Bedingungen nur recht schwierig dosieren läßt. Weiterhin führt der Einsatz von Kohlendioxid nach bisher bekannten Verfahren zumeist zu offenzelligen Schaumstoffen mit einem unerwünscht hohen Wasseraufnahmevermögen und einer oft noch unbefriedigenden Wärmedämmung. Auch ist bisher die Herstellung geschäumter Kunststoffe mit vorwiegend geschlossenen Zellen bei der Verwendung von Kohlendioxid als alleinigem Treibmittel oder als Co-Treibmittel in Kombination mit anderen physikalischen Treibmitteln noch mit Schwierigkeiten verbunden.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

Einkomponenten- bzw. Mehrkomponenten-Polyurethanschäume, die aus einem Druckbehälter, z. B. einer Sprühdose, abgegeben werden, werden hauptsächlich zur Aufschäumung von Hohl- oder Zwischenräumen im Bauwesen oder im Automobilbau eingesetzt. Beim sogenannten Einkomponenten-Polyurethanschaum (nachfolgend 1K-PUR-Schaum genannt) wird eine Polyolvormischung zusammen mit einem Überschuß an Di- und/oder Polyisocyanat in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe in einem Druckbehälter zu einem Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymer umgesetzt. Durch Betätigung des Sprühventils des Druckbehälters wird das Prepolymer durch ein Treibmittel aus der Dose herausgedrückt, wobei es zu einer spontanen Aufschäumung des Prepolymers kommt. Durch Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit der Luftfeuchtigkeit entsteht ein weitgehend geschlossenzelliger Hartschaum.

Beim Zweikomponentenpolyurethanschaum (nachfolgend 2K-PUR-Schaum genannt) benötigt man zum Aushärten des Prepolymer-Schaumes eine weitere Hydroxygruppen tragende Komponente, z. B. ein Polyol, welches erst unmittelbar vor der Schaumbildung zugesetzt wird. Üblicherweise befindet sich dieses Polyol im Druckbehälter in einem von den übrigen Komponenten abgetrennten Füllraum und wird durch Betätigung des Sprühventils erst unmittelbar vor Austritt aus dem Druckbehälter der prepolymeren Komponente zugesetzt.

Die meisten für die Anwendung aus Druckbehältern eingesetzten Prepolymere für PUR-Schäume besitzen eine sehr hohe Viskosität, so daß die eingesetzten Treibmittel gute Lösungsmitteleigenschaften besitzen sollten, um die Komponenten problemlos aus dem Druckbehälter heraus verschäumen zu können. Der Einsatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) als Treibmittel für derartige Anwendungen ist aus ökologischen Gründen nicht mehr wünschenswert. Viele der bisher vorge-

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

schlagenen Ersatzstoffe zeigen noch anwendungstechnische Nachteile wie z. B. eine noch unbefriedigende Wärmedämmung oder zu geringe Verdampfungsgeschwindigkeit.

Aufgabe der Erfindung war es daher, neue Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe, und auch für die Erzeugung von PUR-Schäumen aus Druckbehältern, zur Verfügung zu stellen, welche die bisherigen Nachteile des Standes der Technik überwinden. Eine weitere Aufgabe bestand darin, für diese Verfahren neue Treibmittelzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß Zusammensetzungen, welche neben mindestens einer weiteren flüssigen Komponente Kohlendioxid in flüssiger Form enthalten, sich als Treibmittelzusammensetzungen in Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe eignen. Treibmittelzusammensetzungen, welche verflüssigtes Kohlendioxid enthalten, eignen sich auch zur Erzeugung von PUR-Schäumen aus Druckbehältern.

Gegenstand der Erfindung sind Treibmittelzusammensetzungen, die 0,5 bis 50 Gew.-% flüssiges CO_2 enthalten. Bevorzugte Treibmittelzusammensetzungen enthalten 5 bis 50 Gew.-% flüssiges CO_2, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%.

Zusätzlich zum flüssigen CO_2 ist mindestens eine weitere flüssige oder druckverflüssigte Komponente enthalten. Diese weitere flüssige Komponente oder die weiteren flüssigen Komponenten stellen vorzugsweise den Rest auf 100 Gew.-% der Treibmittelzusammensetzung dar. Bei der oder den weiteren flüssigen Komponenten kann es sich beispielsweise um flüssige oder druckverflüssigte physikalische Treibmittel und/oder um flüssige Flammschutzmittel, beispielsweise aus der Gruppe der Phosphatester oder Phosphonsäureester, handeln. Außerdem können zusätzlich auch noch bekannte Zusatz- und Hilfsstoffe wie

BNSDOCID: <WO__9614354A1_I_>

Stabilisatoren oder Weichmacher enthalten sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe mit Hilfe von Treibmitteln, bei dem man eine flüssige Treibmittelzusammensetzung einsetzt, welche 0,5 bis 50 Gew-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%, verflüssigtes Kohlendioxid enthält.

Verflüssigtes Kohlendioxid im Sinne der Erfindung kann nach allen an sich bekannten Verfahren zur Gasverflüssigung, vorzugsweise durch Druckverflüssigung erhalten werden.

Kohlendioxid ist bei Raumtemperatur unter Normaldruck ($1{,}01325 \cdot 10^5$Pa) ein farbloses Gas, welches sich durch Anwendung eines Druckes von 56,5 atm (=$5{,}72486 \cdot 10^6$Pa) bei 20 °C zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit druckverflüssigen läßt. Verfahren zur Druckverflüssigung von Kohlendioxid sind allgemein bekannt.

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von geschäumten Kunststoffen, beispielsweise durch das Gieß- oder Extrusionsverfahren. Eine andere Ausführungsform der Erfindung, die später erläutert wird, betrifft speziell die Herstellung von Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethanschaumstoffen aus Druckbehältern (PUR = Polyurethan). Im folgenden wird zunächst die erstgenannte Ausführungsform näher erläutert.

Als weitere flüssige Komponenten neben dem druckverflüssigten Kohlendioxid sind bei der Herstellung geschäumter Kunststoffe alle üblichen flüssigen physikalischen Treibmittel, nämlich leichtflüchtige organische Verbindungen wie Ether, z. B. Diethylether, Ketone wie Aceton, Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Benzingemische, halogenhal-

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

tige Kohlenwasserstoffe oder halogenhaltige Ether verwendbar. Auch unter Druck verflüssigte Gase wie z. B. Propan oder Butan können neben dem verflüssigten Kohlendioxid eingesetzt werden. Weiterhin kommt als flüssige Treibmittelkomponente Wasser in Frage.

Bevorzugt setzt man zur Herstellung geschäumter Kunststoffe eine Treibmittelzusammensetzung ein, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 30 bis 90 Gewichtsteile mindestens eines flüssigen oder unter Druck verflüssigten physikalischen Treibmittels aus der Gruppe Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, cyclische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder halogenhaltige Ether mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält oder daraus besteht, ein. Als Alkohole sind dabei insbesondere Ethanol und Isopropanol bevorzugt. Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffe sind Pentan, Hexan, Heptan sowie Benzinfraktionen, insbesondere Leichtbenzine mit einem Siedepunkt im Bereich von 15 bis 80 °C. Ferner können auch als flüssige Treibmittelkomponente die niedersiedene Fraktionen, wie z. B. Propan und/oder Butan, druckverflüssigt eingesetzt werden. Beispiele für cyclische Kohlenwasserstoffe sind cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Cyclopropan, Cyclopentan und Cyclohexan. Unter halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen werden Wasserstoff enthaltende Fluorchlor- oder Fluorkohlenwasserstoffe verstanden. Als Fluorchlorkohlenwasserstoffe sind z. B. Chlordifluormethan (R22), Trifluormethan (R23), 1,1-Dichlor-1-fluorethan (R141b), 1-Chlor-1,1-difluorethan (R142b) oder 1,3-Dichlor-1,1,2,2,3,3-Hexafluorpropan (R216a) einsetzbar. Beispiele für Fluorkohlenwasserstoffe sind Pentafluorethan (R125), 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a), 1,1,1-Trifluorethan (R143a), 1,1,2-Trifluorethan (R143), 1,1-Difluorethan (R152a), 1,1,1,3,3-Pentafluor-

propan (R245fa) Octafluorpropan (R218), oder auch 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (R365mfc). Unter halogenhaltigen Ethern werden Wasserstoff enthaltende Fluorchlor- oder Fluorether, wie z. B. Difluormethoxy-2,2,2-trifluorethan (E245) verstanden.

Vorzugsweise wird eine Treibmittelzusammensetzung eingesetzt, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 30 bis 90 Gewichtsteile mindestens eines halogenhaltigen Kohlenwasserstoffes oder eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes oder eines halogenhaltigen Ethers enthält oder aus dem genannten Gemisch besteht.

Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Treibmittelzusammensetzung eingesetzt, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 30 bis 90 Gewichtsteile 1,1-Difluorethan (R152a) und/oder 30 bis 90 Gewichtsteile 1,1-Dichlor-1-Fluorethan (R141b) enthält oder daraus besteht. Weitere besonders bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Treibmittelzusammensetzungen sind Treibmittelzusammensetzungen, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 80 bis 90 Gewichtsteile 1,1-Dichlor-1-Fluorethan (R141b) sowie gegebenenfalls zusätzlich noch 1 bis 3 Gewichtsteile Wasser enthalten oder aus dem genannten Gemisch bestehen. Ebenfalls besonders bevorzugt ist eine Treibmittelzusammensetzung, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid, 50 bis 70 Gewichtsteile 1,1-Difluorethan (R152a) und 20 bis 35 Gewichtsteile Ethanol enthält oder aus dem Gemisch besteht. Unter den halogenhaltige Ether enthaltenden erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind solche Treibmittelzusammensetzungen besonders bevorzugt, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 80 bis 90 Gewichtsteile Difluormethoxy-2,2,2-Trifluorethan (E245) enthalten oder aus solchen Gemischen bestehen. Von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist besonders n-Pentan bevorzugt. Vorzugsweise sollte eine alipha-

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

tische Kohlenwasserstoffe enthaltende erfindungsgemäße Zusammensetzung 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 80 bis 90 Gewichtsteile n-Pentan sowie gegebenenfalls zusätzlich noch 1 bis 3 Gewichtsteile Wasser enthalten oder aus einem solchen Gemisch bestehen.

Bei all diesen Treibmittelgemischen kann durch Einsatz des flüssigen CO_2 die Einsatzmenge an den anderen Treibmitteln reduziert werden. CO_2 ist physiologisch unbedenklich und umweltverträglich.

Zweckmäßigerweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe als Gießverfahren oder Extrusionsverfahren durchgeführt. Beim Extrusionsverfahren werden für die Herstellung von geschäumten Kunststoffen geeignete Mischungen direkt zu geschäumten Platten, Folien, Formkörpern, Profilen oder Partikeln extrudiert. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß geschäumte thermoplastische Kunststoffe, insbesondere Polyethylen-, Polypropylen- oder Polystyrolschaumstoffe hergestellt. Erfindungsgemäß wird das Verfahren dabei so durchgeführt, daß man in eine Schmelze der zur Herstellung geschäumter Kunststoffe geeigneten Ausgangsprodukte die Treibmittelzusammensetzung aus verflüssigtem Kohlendioxid und einem weiteren flüssigen physikalischen Treibmittel zumischt und die Polymerisation der Ausgangprodukte für den herzustellenden geschäumten Kunststoff gegebenenfalls unter Aufrechterhaltung eines schwachen Über- oder Unterdruckes während des Aufschäumvorganges durchführt. Für das erfindungsgemäße Verfahren können dabei an sich bekannte Verarbeitungsanlagen, z. B. Extruderanlagen eingesetzt werden. Besonders überraschend ist es dabei, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, Kohlendioxid in verflüssigtem Zustand auch bei erhöhter Temperatur, in den Extruder zum Zwecke der Aufschäumung thermoplastischer Polymerschmelzen einzubringen. Im Gegensatz zu den bisher bekannten

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

Verfahren des Standes der Technik ist damit eine problemlose Dosierung des Kohlendioxids möglich. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es damit unter Verwendung von Kohlendioxid vorwiegend geschlossenzellige Schaumstoffe von sehr gleichmäßiger feinzelliger Struktur herzustellen. Außerdem zeichnen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen geschäumten Kunststoffe durch ein hohen Wärmeisolierungsvermögen aus.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe kann dabei so durchgeführt werden, daß man eine in einem Druckbehälter vorkonfektionierte Treibmittelzusammensetzung einsetzt, welche hergestellt wurde, indem man in einem Druckbehälter das flüssige oder unter Druck verflüssigte physikalische Treibmittel in den gewünschten Gewichtsteilen vorlegt und auf an sich bekannte Weise druckverflüssigtes Kohlendioxid in der gewünschten Menge hineindrückt. Es kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aber auch so vorgegangen werden, daß man die einzusetzende Treibmittelzusammensetzung erst unmittelbar vor dem Aufschäumvorgang der zu verschäumenden Polymere oder polymerisierbaren Komponenten herstellt. Hierbei wird in den entsprechenden Mengen in einem Druckgefäß außerhalb der eigentlichen Extruderanlage verflüssigtes Kohlendioxid in die weitere flüssige Treibmittelkomponente unter einem Druck, unter welchem Kohlendioxid im flüssigen Zustand vorliegt, eingeleitet, wobei sich die Komponenten weitgehend vermischen. Die so erhaltene homogene Mischung aus verflüssigtem Kohlendioxid und flüssiger Treibmittelkomponente wird dann über einen Einlaß für flüssige Treibmittel in die Extruderanlage eingeleitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich sowohl zur Herstellung offenzelliger wie geschlossenzelliger Hart- oder Weichschaumstoffe. Besonders geeignet ist das Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polyurethan-Kunststoffen. Hierfür

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

können an sich bekannte PUR-Verarbeitungsanlagen, z. B. Hochdruck- bzw. Niederdruckvermischungsanlagen, welche mit dem nach dem Stand der Technik bekannten statischen Mischern ausgerüstet sind, eingesetzt werden.

In einer Variante zur Herstellung von geschäumten PUR-Kunststoffen können die erfindungsgemäßen Treibmittel neben druckverflüssigtem Kohlendioxid und einem oder mehreren flüssigen und/oder unter Druck verflüssigten physikalischen Treibmitteln noch weitere flüssige Zusatzmittel, z. B. Flammschutzmittel, als eine weitere Komponente enthalten. Übliche Flammschutzmittel sind z. B. Phosphatester oder Phosphonate. Besonders gut geeignet sind entsprechende Phosphatester bzw. Phosphonester, die drei Niedrigalkylgruppen bzw. drei, durch ein oder mehrere Halogenatome substituierte Niedrigalkylgruppen aufweisen. Niedrigalkyl bedeutet vorzugsweise C_1- bis C_4-Gruppen. Geeignet sind z. B. Tris-chlorisopropylphosphat, Trichlorisopropylphosphat, Tris-chlorethylphosphat, Trichlorethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Tris-chlorpropylphosphat, Triethylphosphat, Dimethylethylphosphat, Tris-dichlorisopropylphosphat oder Dimethylmethylphosphonat.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung geschäumter PUR-Kunststoffe eingesetzt, so können hierbei alle üblichen Schaumrohstoffe wie z. B. aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Di- oder Polyisocyanate eingesetzt werden. Beispiele für Schaumrohstoffe sind z. B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanat und Mischungen davon. Es können auch Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen enthaltene Polyisocyanate, die man als "modifizierte Polyisocyanate" oder "Isocyanat-Prepolymere" bezeichnet, verwendet werden. Bei der Herstellung von geschäumten PUR-Kunststoffen werden Polyisocyanate üblicherweise mit Verbindungen umge-

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

setzt, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten, beispielsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen auf Polyester-, Polyether- und Aminbasis, sowie Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Thiolgruppen aufweisende Verbindungen. Weiterhin können alle bei der Herstellung von geschäumten PUR-Kunststoffen eingesetzten Katalysatoren wie z. B. tertiäre Amine und/oder organische Metallverbindungen wie beispielsweise Zinnsalze von Carbonsäuren eingesetzt werden.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polystyrol- oder Polyethylen-Schaumstoffen eingesetzt, können auch hierfür alle an sich bekannten Schaumrohstoffe verwendet werden.

Auf an sich bekannte Weise können dabei zusätzlich zu den Polymeren und/oder polymerisierbaren Bestandteilen alle an sich bekannte Zusatz- oder Hilfsstoffe, beispielsweise Nuklisierungsmittel, Porenreglersubstanzen, Flammschutzmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Weichmacher, Vernetzungsmittel, Füllstoffe oder Farbstoffe beigefügt sein.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Herstellung von Ein- oder Mehrkomponenten-PUR-Schaumstoffen aus Druckbehältern und wird im folgenden erläutert. Auch hier verwendet man eine Treibmittelzusammensetzung, die 0,5 bis 50 Gew.-% verflüssigtes CO_2 enthält.

Unter Treibmittelzusammensetzung wird der im Druckbehälter eingeschlossene flüssige Anteil der Treibmittelzusammensetzung, einschließlich der sich im Druckbehälter befindlichen Gasphase verstanden.

Die Treibmittelzusammensetzung enthält bei dieser Variante neben dem flüssigen CO_2 mindestens eine weitere

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

flüssige Komponente. Als weitere flüssige Komponente kann beispielsweise ein flüssiges oder druckverflüssigtes physikalisches Treibmittel enthalten sein. Halogenhaltige Treibmittel sind gut geeignet, halogenfreie Treibmittel sind oft umweltverträglich und vorzuziehen. Gemäß einer besonders vorteilhaften Variante ist flüssiges CO_2 als einziges Treibmittel enthalten, die flüssige weitere Komponente wird durch ein flüssiges Flammschutzmittel aus der Gruppe der Ester der Phosphorsäure oder der Ester der Phosphonsäure gebildet.

Als weitere flüssige Komponenten neben dem druckverflüssigten Kohlendioxid sind alle üblichen flüssigen physikalischen Treibmittel, nämlich leichtflüchtige organische Verbindungen wie Ether, Aceton, Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Heptan, Hexan, Benzingemische, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe oder halogenhaltige Ether möglich. Auch unter Druck verflüssigte Gase wie z. B. Propan oder Butan können neben dem verflüssigten Kohlendioxid eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzungen mehr als 5 Gew-%, insbesondere 5 bis 50, z. B. 5 oder 10 bis 30 Gew-%, verflüssigtes Kohlendioxid.

Bevorzugt sind Treibmittelzusammensetzungen, welche 10 bis 50 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 30 bis 90 Gewichtsteile mindestens eines flüssigen oder unter Druck verflüssigten Treibmittels aus der Gruppe der Ether mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, der Ketone mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, der halogenhaltigen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder der halogenhaltigen Ether mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten oder aus einem solchen Gemisch bestehen. Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffe sind Pentan, Hexan, Heptan sowie Benzinfraktionen, insbesondere Leichtbenzine mit einem Siede-

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

punkt im Bereich von 15 bis 80 °C. Bevorzugt werden die niedersiedenden Fraktionen, wie z. B. Propan und/oder Butan, in druckverflüssigter Form eingesetzt. Beispiele für cyclische Kohlenwasserstoffe sind Cyclopropan, Cyclopentan und Cyclohexan. Unter halogenhaltige Kohlenwasserstoffen werden Wasserstoff enthaltende Fluorchlorkohlenwasserstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe verstanden. Als Fluorchlorkohlenwasserstoff sind z. B. Chlordifluormethan (R22), 1,1-Dichlor-1-fluorethan (R141b), 1-Chlor-1,1-difluorethan (R142b) oder 1,3-Dichlor-1,1,2,2,3,3-hexafluorpropan (R216a) möglich. Beispiele für Fluorkohlenwasserstoffe sind Trifluormethan (R23), Pentafluorethan (R125), 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a), 1,1,1-Trifluorethan (R143a), 1,1,2-Trifluorethan (R143), 1,1-Difluorethan (R152a), 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (R245fa), Octafluorpropan (R218) oder 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (R365mfc). Unter halogenhaltigen Ethern werden Wasserstoff enthaltende Fluorchlor- oder Fluorether, wie z. B. Difluormethoxy-2,2,2-trifluorethan (E245) verstanden. Beispiele für mögliche Ether sind Dimethylether oder Diethylether. Von den Ketonen ist insbesondere Aceton bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzungen können frei von halogenierten Treibmitteln sein und nur aus verflüssigtem Kohlendioxid als einziger Treibmittel-Komponente bestehen. Bevorzugt sind Abmischungen, die verflüssigtes Kohlendioxid in einer Menge von 20 bis 30 Gewichtsteilen und Butan oder ein Propan/Butan-Gemisch in einer Menge von 50 bis 60 Gewichtsteilen und/oder Aceton in einer Menge von 5 bis 15 Gewichtsteilen enthalten oder daraus bestehen. Als Propan/Butan-Gemisch kann ein an sich übliches Gemisch, beispielsweise ein Gemisch mit einem Dampfdruck von ca. 3,7 bar (abs.) verwendet werden.

Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzungen, welche 10 bis 50 Gewichtsteile verflüssig-

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

tes Kohlendioxid und 10 bis 90 Gewichtsteile eines halogenhaltigen Kohlenwasserstoffes oder eines halogenhaltigen Ethers, enthalten oder daraus bestehen. Besonders bevorzugt sind dabei Treibmittelzusammensetzungen, welche 10 bis 30 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und von den halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen 10 bis 90 Gewichtsteile 1,1-Difluorethan (R152a) und/oder 1,1-Dichlor-1-fluorethan (R141b) enthalten oder daraus bestehen. Unter den halogenhaltige Ether enthaltenden erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind solche Treibmittelzusammensetzungen besonders bevorzugt, welche 15 bis 40 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 10 bis 20 Gewichtsteile Difluormethoxy-2,2,2-trifluorethan (E245) enthalten oder daraus bestehen.

In einer anderen besonders bevorzugten Variante können die erfindungsgemäßen Treibmittel neben druckverflüssigtem Kohlendioxid als flüssige Komponente als Flammschutzmittel gebräuchliche Phosphatester oder Phosphonate. Besonders gut geeignet sind Phosphat- bzw. Phosphonester, die drei C1- C4-Alkylgruppen, die gegebenenfalls doch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sind, wie z. B. Trischlorisopropylphosphat, Trischlorethylphosphat, Trichlorethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Trischlorpropylphosphat, Triethylphosphat, Dimethylethylphosphat, Tris-dichlorisopropylphosphat oder Dimethylmethylphosphonat, enthalten. Zweckmäßigerweise liegen die Konzentrationen dabei bei 10 bis 50 Gewichtsteilen verflüssigtem Kohlendioxid und 80 bis 100 Gewichtsteilen Phosphatester oder Phosphonat. Bevorzugt setzt man Trischlorpropylphosphat ein. Diese besonders bevorzugten Treibmittelzusammensetzungen sind frei von anderen Treibmitteln als CO_2 und deshalb besonders umweltverträglich.

Die erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzungen eignen sich zur Erzeugung von allen bisher bekannten PUR-Schäumen aus Druckbehältern, insbesondere zur Verschäumung 1K- und

BNSDOCID: <WO__9614354A1_I_>

2K-PUR-Schaumstoffen. Auch für die Herstellung von Mehrkomponenten-PUR-Schaumstoffen, bei denen die Schaumbildner mit mehr als einer reaktiven Komponente separat in einem Druckbehälter abgefüllt sind, können die erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzungen eingesetzt werden. Auch zur Herstellung sogenannter 1,5 K-PUR-Schäume, bei denen im Gegensatz zu den 2K-Schäumen dem Prepolymer kurz vor dem Ausbringen eine zur Umsetzung der Isocyanatgruppen nicht ausreichende Menge einer Polyolkomponente zugesetzt wird, können die erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzungen verwendet werden.

Als sehr vorteilhaft erweisen sich die erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzungen zur Herstellung von 1K- oder 2K-PUR-Schaumstoffen.

In der zu verschäumenden 1K-PUR-Schaumstoffmischung können dabei auf an sich bekannte Weise eine Polyolkomponente, eine Polyisocyanatkomponente, ein Katalysator sowie gegebenenfalls noch als Hilfsstoff ein Flammschutzmittel als weitere Bestandteile neben der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung enthalten sein.

Als Polyolkomponente können z. B. Glycerin, Glykole oder Polyetherpolyole, die als Additionsprodukte von Propylenoxid oder Ethylenoxid an mehrwertige Alkohole, Wasser oder Ethylendiamin erhalten wurden, oder Polyesterpolyole, die als Polykondensationsprodukte aus Polyolen mit Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten wurden, oder Gemische derselben in der 1K-PUR-Schaummischung enthalten sein. Eine typische Polyolkomponente kann z. B. ein Gemisch aus einem bromierten Polyetherpolyol (beispielsweise Diol oder Triol) mit einer Hydroxylzahl von 200 bis 350 und einem Polyetherpolyol (z. B. einem Diol) mit einer Hydroxylzahl von 110 sein. Weiterhin sind auch modifizierte Pflanzenöle mit einer OH-Zahl im Bereich von 100 bis 300, z. B. Rizinusöl, möglich.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

Als Polyisocyanatkomponente können zum Beispiel Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diisocyanato-toluol, 1,5-Diisocyanato-naphthalin, Triisocyanato-triphenylmethan, 1,6-Diisocyanatohexan, vorzugsweise Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat, oder Gemische davon, eingesetzt werden.

Typische Katalysatoren in 1K-PUR-Schaummischungen, die im erfindungsgemäßen Verfahren mit einer erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung verschäumt werden können, sind organische Amine, Aminoalkohole oder Aminoether, z. B. 2-Dimethylaminoethyl-3-Dimethylaminopropylether, Diethanolamin, Dimethylcyclohexylamin, 2-Dimethylaminoethylether, oder Morpholinverbindungen, wie z. B. 2,2-Dimorpholinodiethylether, N,N-Dimethylaminoethylmorpholin, N-Methylmorpholin. Bevorzugt sind die Morpholinverbindungen, insbesondere 2,2-Dimorpholinodiethylether.

Als übliche Flammschutzmittel können Trischlorisopropylphosphat, Trichlorisopropylphosphat, Trischlorethylphosphat, Trichlorethylphosphat, Trischlorpropylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Dimethylethylphosphat, Trisdichlorisopropylphosphat, Dimethylmethylphosphonat, Dimethylenethylphosphat vorzugsweise Trischlorpropylphosphat, eingesetzt werden.

Als Stabilisatoren sind z. B. Copolymere aus Siloxan geeignet.

Eine zu verschäumende 1K-PUR-Schaummischung enthält, bezogen auf die Schaummischung als 100 Gew.-%, beispielsweise 20 bis 30 Gew.-% einer Polyolkomponente, 40 bis 60 Gew.-% einer Polyisocyanatkomponente, 0,1 bis 3 Gew.-% Katalysator, gegebenenfalls 10 bis 15 Gew.-% eines Flammschutzmittels, gegebenenfalls 1 bis 2 Gew.-% Schaumstabilisator neben 15 bis 35 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung. Eine typische 1K-PUR-Schaummischung, die sich vorteilhaft mit

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

Hilfe der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung verschäumen läßt, besteht so beispielsweise aus ca. 22,5 Gew.-% einer Polyolkomponente, z. B. aus einem Gemisch eines bromierten Polyetherpolyols mit einer Hydroxylzahl von 200 bis 350 und einem Polyetherpolyol mit einer Hydroxylzahl von 110 im Mischungsverhältnis 1:1, ca. 42,5 Gew.-% einer Polyisocyanatkomponente, z. B. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, ca. 0,5 Gew.-% einer Katalysatorsubstanz wie z. B. 2,2-Dimorpholinodiethylether, ca. 1,5 Gew.-% Silikonschaumstabilisator, ca. 13 Gew.-% eines Flammschutzmittels wie z. B. Trischlorpropylphosphat, und einem Anteil von ca. 20 Gew.-% an einer erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung. Aus einer derartigen 1K-PUR-Schaummischung kann ein Einkomponentenschaumstoff mit einer gleichmäßigen feinzelligen Struktur und niedriger Rohdichte, z. B. mit einer Rohdichte von ca. 23 bis 25 kg/m^3, hergestellt werden.

Von den Einkomponenten-Schaumstoffen unterscheiden sich die 1,5K- und 2K-PUR-Schaumstoffe dadurch, daß die zur Aushärtung des Schaumes benötigte Polyolkomponente im Druckbehälter getrennt von der Prepolymerzusammensetzung gehalten wird und erst unmittelbar vor der Verschäumung dem Prepolymer zugesetzt wird. Als zweite Komponente kommen dabei alle bereits genannten Polyolkomponenten in Frage. Zur schnelleren Aushärtung kann die zweite Komponente darüber hinaus einen üblichen Katalysator, beispielsweise die bereits genannten Amin- oder Morpholin-Verbindungen oder auch metallorganische Verbindungen, wie z. B. Zinndioctoat, Kobaltnaphtenat, Dibutylzinndilaurat oder Eisenacetonylacetat, enthalten.

Die mit den erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzungen hergestellten 1K- oder Mehrkomponenten-PUR-Schaumstoffe zeigen ein sehr gutes Wärmeisolierungsvermögen und sind daher gut für Dämmzwecke, z. B. im Bau- oder Wohnbereich, geeignet. Auch für die Herstellung von Sprühklebern auf Polyurethanba-

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

sis sind die erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzungen geeignet.

Weiterhin umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines 1K- oder 2K-PUR-Schaumstoffes, bei dem man aus einem Druckbehälter, welcher eine PUR-Schaummischung aus einer Polyolkomponente, einem Isocyanatgruppen enthaltenen Prepolymer, einem Katalysator und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsstoffe sowie eine der vorstehend beschriebenen Treibmittelzusammensetzungen enthält, einen PUR-Schaumstoff durch Entspannen des im Druckbehälter herrschenden Überdruckes auf Atmosphärendruck über ein Ventil erzeugt. Entsprechende Druckbehälter sowie für die Verschäumung geeignete Ventile sind allgemein bekannt.

Weiterhin betrifft die Erfindung 1K- oder Mehrkomponenten-PUR-Schaumstoffmischungen zur Erzeugung eines PUR-Schaumstoffes aus Druckbehältern, welche eine der vorstehend beschriebenen Treibmittelzusammensetzungen enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Treibmittelzusammensetzung für die Erzeugung von PUR-Schaumstoffen aus Druckbehältern, bei dem man verflüssigtes Kohlendioxid als Treibmittelkomponente einsetzt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem Druckbehälter die flüssige oder unter Druck verflüssigte physikalische Treibmittelkomponente in den gewünschten Gewichtsteilen vorgelegt und auf an sich bekannte Weise verflüssigtes, üblicherweise druckverflüssigtes, Kohlendioxid in der gewünschten Menge hineingedrückt. In einen Druckbehälter (Aerosoldose), welcher bereits das Prepolymer und gegebenenfalls alle weiteren Komponenten enthält, kann anschließend diese erfindungsgemäßen hergestellte Treibmittelzusammensetzung in der gewünschten Menge injiziert werden. Die Menge an Kohlendioxid wird dabei nur durch den für Aerosoldosen er-

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

laubten Druck reglementiert (10 bis 18 bar).

Erfindungsgemäß ist es nunmehr möglich, PUR-Schaumstoff-Mischungen enthaltende Druckbehälter herzustellen, welche pro 1 kg-Dose ca. 20 bis 30 g Kohlendioxid enthalten können. Nach bisher verwendeten Verfahren, bei denen Kohlendioxid immer in gasförmiger Form eingesetzt wurde, war es bislang nur möglich, pro 1 kg-Dose nur ca. 3 bis 5 g Kohlendioxid einzubringen. In vorteilhafter Weise ist es erfindungsgemäß jetzt möglich, bei der Herstellung von PUR-Schaumstoffen aus Druckbehältern den Anteil an brennbarem physikalischen flüssigen oder unter Druck verflüssigtem Treibmitteln weiter zu reduzieren. Auch aus Kostengesichtspunkten ist eine Reduzierung der bisher üblichen flüssigen bzw. druckverflüssigten physikalischen Treibmittel äußerst vorteilhaft. Mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung hergestellter 1K- oder Mehrkomponenten-PUR-Schaumstoffe besitzt eine vorwiegende geschlossenzellige sehr gleichmäßige feinzellige Struktur sowie ein sehr hohes Wärmeisolierungsvermögen. Dementsprechend eignen sich PUR-Schaumstoffe, welche mit einer erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung hergestellt wurden, besonders gut für Dämmzwecke im Bau- und Wohnbereich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu begrenzen.

Beispiele

1. Herstellung eines Polystyrol-Schaumstoffes

a) Verflüssigtes Kohlendioxid/R152a als Treibmittel:

Es wurden 200 kg Polystyrol (Schmelzindex 3,0-110) mit 2 kg Talkum als Nuklisierungsmittel vermischt und diese Mischung

BNSDOCID: <WO__9614354A1_I_>

in eine übliche Extruderanlage eindosiert und aufgeschmolzen. In die Schmelzzone des Extruders wurden über eine Einspritzdüse in die Polystyrolschmelze ca. 6 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung enthielt 14 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 86 Gewichtsteile R152a. Der Dampfdruck dieser Treibmittelzusammensetzung betrug ca. 14 bar bei 20 °C.

In der Mischzone wurde die Polystyrolschmelze mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung homogen vermischt und anschließend die erhaltene Mischung über eine Düse extrudiert. Man erhielt einen geschlossenzelligen Schaumstoff von gleichmäßiger, feinzelliger Struktur.

Es wurden sowohl Polystyrol-Schaumfolien als auch Polystyrol-Schaumplatten erfindungsgemäß hergestellt. Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumfolie besaß eine Dichte von ca. 35 kg/m^3, eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von ca. 33 kg/m^3.

b) Verflüssigtes Kohlendioxid/R152a/Ethanol als Treibmittel:

Wie unter Beispiel 1 a) beschrieben, wurde in eine Polystyrolschmelze ca. 8,5 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung enthielt 14 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid, 57 Gewichtsteile R152a und 29 Gewichtsteile Ethanol. Der Dampfdruck dieser Treibmittelzusammensetzungen betrug ca. 15 bar bei 20 °C.

Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumfolie besaß eine Dichte von ca. 36 kg/m^3, eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von ca. 34 kg/m^3.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

2. Herstellung eines Polyethylen-Schaumstoffes

a) Verflüssigtes Kohlendioxid/R152a/R141b als Treibmittel:

200 g Polyethylen (Schmelzindex 3,5-150) wurden unter identischen Bedingungen, wie in Beispiel 1 für Polystyrol-Schaumstoff beschrieben, extrudiert. Es wurden ca. 6 Gew.-% einer Treibmittelmischung, bezogen auf Polyethylen, eindosiert. Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung aus 14 Gewichtsteilen verflüssigtem Kohlendioxid, 50 Gewichtsteilen R152a und 36 Gewichtsteilen R141b eingesetzt. Es wurde ein feinzelliger Polyethylen-Schaumstoff mit geringer Schrumpfung erhalten. Das erfindungsgemäß hergestellte Polyethylen-Schaumrohr wies eine Dichte von ca 40 kg/m^3 auf.

3. Herstellung eines PUR-Schaumstoffes

Zur Herstellung des PUR-Schaumstoffes wurde als eine der Ausgangskomponenten eine Polyolmischung, bestehend aus 40 Gewichtsteilen eines Ethylendiamin/Propylenoxid-Polyethers (OH-Zahl 480), 60 Gewichtsteile eines Sorbitol/Glycerin/Propylenoxid-Polyethers (OH-Zahl 490), 1 Gewichtsteil Schaumstabilisator (Typ DC193 der Dow Corning Corporation) und 1,5 Gewichtsteile Dimethylcyclohylamin eingesetzt. Diphenylmethandiisocyanat wurde als Isocyanatkomponente in einer um 10 Gew.-% erhöhten stöchiometrischen Menge eingesetzt. Die PUR-Schaumstoffe wurden auf einer Niederdruckanlage mit einer Austragleistung von ca. 8 kg/min, mit der eine Dosierung von 3 Komponenten möglich ist, hergestellt. Als Mischaggregat diente ein statischer Mischer.

a) Verflüssigtes Kohlendioxid/R141b/Wasser als Treibmittel:

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in ei-

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

ner Menge von 30 Gewichtsteilen eingesetzt. Die Treibmittelzusammensetzung bestand aus 13,9 Gewichtsteilen verflüssigtem Kohlendioxid, 85,1 Gewichtsteilen R141b und zusätzlich 1 Gewichtsteil Wasser. Mit dieser erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 24 kg/m³ hergestellt.

b) Verflüssigtes Kohlendioxid/n-Pentan/Wasser als Treibmittel:

Weiterhin wurde ein PUR-Schaumstoff mit 18 Gewichtsteilen einer Treibmittelzusammensetzung hergestellt. Diese Treibmittelzusammensetzung bestand erfindungsgemäß aus 13,9 Gewichtsteilen verflüssigtem Kohlendioxid und 85,1 Gewichtsteilen n-Pentan und zusätzlich 1 Gewichtsteil Wasser. Mit dieser Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 25,4 kg/m³ erhalten.

c) Verflüssigtes Kohlendioxid/E245 als Treibmittel:

Weiterhin wurde ein PUR-Schaumstoff mit 35 Gewichtsteilen einer Treibmittelzusammensetzung hergestellt. Diese Treibmittelzusammensetzung bestand erfindungsgemäß aus 14 Gewichtsteilen verflüssigten Kohlendioxid und 85 Gewichtsteilen E245. Mit dieser Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaum mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 33,5 kg/m³ erhalten.

4. Verflüssigtes Kohlendioxid/Propan/Butan/Aceton als Treibmittel für 1K-PUR-Schaumstoffe:

a) 247 g einer Polyolvormischung, bestehend aus

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

73 g Polyetherpolyol (Diol), bromiert, Hydroxidzahl ca. 240,
73 g Polyetherpolyol (Diol), Hydroxidzahl ca. 110,
89 g Trischlorpropylphosphat,
5 g Silikonschaumstabilisator,
7 g Dimorpholindiethylether,

wurden in eine Aerosoldose aus Aluminium mit eine Volumen von 1000 cm^3 eingefüllt. Es wurden 356 g Diphenylmethan-4,4-Diisocyanat zugegeben und die Aerosoldose mit einem Schaumaerosolventil verschlossen. Eine erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung wurde hergestellt, indem in einem Druckgefäß 62 g druckverflüssigtes Propan/Butan und 10 g Aceton vorgelegt und 28 g druckverflüssigtes Kohlendioxid unter Mischen zugegeben wurde. 99 g dieser erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurden dann über eine übliche Aerosolabfüllvorrichtung in die die Schaumkomponenten enthaltende Aerosoldose injiziert. Die Aerosoldose wurde kurzfristig geschüttelt und für ca. 24 Stunden zur Ausbildung des Prepolymers stehengelassen. Nach Ablauf dieser Zeit war die 1K-PUR-Schaumstoffmischung zur Anwendung gebrauchsfertig.

Die 1K-PUR-Schaummischung wurde mittels der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung aus der Aerosoldose ausgetrieben. Man erhielt einen PUR-Schaumstoff mit einer Rohdichte von ca. 23 kg/m^3 von gleichmäßiger, feinzelliger Struktur. Die Schrumpfung des PUR-Schaumstoffes nach einer Lagerung von 7 Tagen bei einer Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % betrug im Mittel ca. 5 Längenprozent.

b) Wie unter a) beschrieben, wurde eine Polyolabmischung und eine Polyisocyanat in eine Aerosoldose gleichen Volumens eingefüllt. Als erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung wurde eine Zusammensetzung aus 50 g Propan/Butan,

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

7,5 g Aceton und 20 g verflüssigtem Kohlendioxid eingesetzt. Die Herstellung der Treibmittelzusammensetzung und die Abfüllung in die Aerosoldose erfolgte, wie unter a) beschrieben.

Der mit dieser erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung hergestellt PUR-Schaumstoff zeigte eine Rohdichte von ca. 25 kg/m³.

5. Verflüssigtes Kohlendioxid/Propan/Butan/R141b als Treibmittel für 1K-PUR-Schaumstoffe:

Eine Polyolabmischung und ein Polyisocyanat wurde, wie in Beispiel 4 beschrieben, in eine Aerosoldose mit einem Volumen von 1000 cm³ eingefüllt. Als erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung wurde eine Zusammensetzung aus 62 g Propan/Butan, 10 g R141b und 28 g verflüssigtem Kohlendioxid eingesetzt. Die Herstellung der Treibmittelzusammensetzung und deren Abfüllung in die Aerosoldose erfolgte, wie in Beispiel 4 beschrieben.

Der mit dieser erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung hergestellte PUR-Schaumstoff zeigte eine Rohdichte von ca. 25 kg/m³.

6. Verflüssigtes Kohlendioxid/Trichlorpropylphosphat/R141b als Treibmittel für 1K-PUR-Schaumstoffe:

214 g einer Polyolabmischung und 356 g Polyisocyanat wurden, wie in Beispiel 4 beschrieben, in eine Aerosoldose mit einem Volumen von 1.000 cm³ eingefüllt. Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wurde hergestellt, indem 100 g Trischlorpropylphosphat und 10 g R141b in einem Druckgefäß vorgelegt und

28 g druckverflüssigtes Kohlendioxid unter Mischen zugegeben wurde. 99 g dieser Treibmittelzusammensetzung wurden, wie in Beispiel 4 beschrieben, in die Aerosoldose abgefüllt.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

Patentansprüche

1. Treibmittelzusammensetzung zur Herstellung geschäumter Kunststoffe und zur Herstellung von Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethanschaumstoffen aus Druckbehältern, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 50 Gew.-% verflüssigtes Kohlendioxid enthält.

2. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% verflüssigtes CO_2 enthält.

3. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung geschäumter Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 30 bis 90 Gewichtsteile mindestens eines flüssigen oder unter Druck verflüssigten physikalischen Treibmittels aus der Gruppe Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, der cyclischen Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, der halogenhaltigen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder halogenhaltigem Ether mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält.

4. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethanschaumstoffen aus Druckbehältern, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 50 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 30 bis 90 Gewichtsteile mindestens eines flüssigen oder unter Druck verflüssigten Treibmittels aus der Gruppe der Ether mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, der Ketone mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, der cyclischen Kohlenwasserstoffe

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, der halogenhaltigen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder der halogenhaltigen Ether mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält.

5. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethanschaumstoffen aus Druckbehältern, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 50 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 10 bis 100 Gewichtsteile mindestens eines Trialkylphosphates oder Trialkylphosphonates aus der Gruppe Triethylphosphat, Trichlorisopropylphosphat, Trischlorethylphosphat, Trischlorisopropylphosphat, Trischlorpropylphosphat, Trichlorethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Triethylphosphat, Dimethylethylphosphat, Trichlorisopropylphosphat, Dimethylmethylphoshonat Diethylmethylphosphonat oder Diethylethylphosphonat, vorzugsweise Trischlorpropylphosphat, enthält.

6. Halogenfreie Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 bis 30 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 50 bis 60 Gewichtsteile Butan oder eines Propan/Butan-Gemisches und/oder 5 bis 15 Gewichtsteile Aceton enthält.

7. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 bis 40 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 10 bis 50 Gewichtsteile eines halogenhaltigen Kohlenwasserstoffes aus der Gruppe 1,1-Dichlor-1-fluorethan, Pentafluorethan oder 1,1-Difluorethan enthält.

8. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 bis 40 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 10 bis 50 Gewichtsteile Difluormethoxy-2,2,2-trifluorethan enthält.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

9. Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe mit Hilfe von Treibmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine flüssige Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, welche 0,5 bis 50 Gew.-% verflüssigtes Kohlendioxid enthält, einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Treibmittelzusammensetzung, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 30 bis 90 Gewichtsteile mindestens eines flüssigen oder unter Druck verflüssigten Treibmittels aus der Gruppe Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, cyclische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder halogenhaltige Ether mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält, einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Treibmittelzusammensetzung, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 30 bis 90 Gewichtsteile mindestens eines aliphatischen oder halogenhaltigen Kohlenwasserstoffes oder halogenhaltigen Ethers enthält, einsetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Treibmittelzusammensetzung, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 30 bis 90 Gewichtsteile 1,1-Difluorethan und/oder 30 bis 90 Gewichtsteile 1,1-Dichlor-1-fluorethan enthält, einsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Treibmittelzusammensetzung, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 80 bis 90 Gewichtsteile 1,1-Dichlor-1-fluorethan enthält, einsetzt.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Treibmittelzusammensetzung, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid, 50 bis 70 Gewichtsteile 1,1-Difluorethan und 20 bis 35 Gewichtsteile Ethanol enthält, einsetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Treibmittelzusammensetzung, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 80 bis 90 Gewichtsteile Difluormethoxy-2,2,2-trifluorethan enthält, einsetzt.

16. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Treibmittelzusammensetzung, welche 10 bis 20 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid und 80 bis 90 Gewichtsteile n-Pentan enthält, einsetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man geschäumte Polyethylen-, Polystyrol- oder Poly-urethan-Kunststoffe herstellt.

18. Verfahren zur Herstellung eines Einkomponenten- oder Zweikomponenten-Polyurethanschaumstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man aus einem Druckbehälter, welcher ein Isocyanatgruppen enthaltendes Prepolymer, gegebenenfalls weitere übliche Hilfsstoffe sowie als Treibmittel eine Treibmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 oder 4 bis 8 enthält, einen Polyurethanschaumstoff durch Entspannen des im Druckbehälter herrschenden Überdruckes auf Atmosphärendruck über ein geeignetes Ventil erzeugt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus Prepolymer und Treibmittelzusammensetzung, einsetzt.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

20. Verfahren zur Herstellung einer Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine flüssige oder unter Druck verflüssigte weitere Komponente, vorzugsweise ein Treibmittel oder ein Flammschutzmittel unter Druck verflüssigtes Kohlendioxid einleitet oder umgekehrt, sodaß die Treibmittelzusammensetzung 0,5 bis 50 Gew.-% flüssiges CO_2 enthält.

21. Zusammensetzung aus Prepolymer und Treibmittel zur Herstellung eines Einkomponenten- oder Zweikomponenten-Polyurethanschaumstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Treibmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 oder 4 bis 8 enthält.

22. Anordnung zur Herstellung eines Einkomponenten- oder Zweikomponenten-Polyurethanschaumstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Isocyanatgruppen enthaltendes Prepolymer und eine Treibmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 oder 4 bis 8 in einem mit einem Ventil versehenen Druckbehälter enthält.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
P[redacted] 95/04122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J9/12 C09K3/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,94 17133 (SEALED AIR CORP ;LEE SHAU TARNG (US)) 4 August 1994	1-3,7,9, 17
A	see page 12, line 26-36 see page 14; examples 1,2,5; table 1 see claims	10-12

X	WO,A,91 12287 (DOYLE EARL N) 22 August 1991	1
A	see page 5, line 5-12 see page 5, line 16-29 see claims	4,5, 17-22

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 March 1996	18.04.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Oudot, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic Application No
PCT/EP 95/04122

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8947 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 89-343299 & JP,A,01 254 742 (SEKISUI PLASTICS KK) , 11 October 1989 see abstract	1-3,6, 9-11,16, 17,20
A	EP,A,0 155 876 (AIR LIQUIDE) 25 September 1985 see page 3, line 10-17 see claims 1-7	1-3,20
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7746 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 77-81827Y & JP,A,52 117 957 (ASAHI DOW KK) , 3 October 1977 see abstract	1-3,6,9, 10,17,20
A	JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS, vol. 27, no. 2, 1 March 1991 pages 192-205, XP 000238081 HUBER L M ET AL 'ALTERNATE BLOWING AGENTS IN PMDI AND TDI APPLIANCE FOAMS'	1,4,5, 17-22

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna[redacted] Application No
P[redacted] 95/04122

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9417133	04-08-94	US-A-	5348984	20-09-94
		AU-B-	5989994	15-08-94
		US-A-	5462974	31-10-95
WO-A-9112287	22-08-91	CA-A-	2075975	14-08-91
		EP-A-	0517858	16-12-92
EP-A-0155876	25-09-85	FR-A-	2560064	30-08-85
		AU-B-	573490	09-06-88
		AU-B-	3908485	05-09-85
		CA-A-	1270745	26-06-90
		JP-A-	60210693	23-10-85
		US-A-	4626376	02-12-86

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

[redacted] : Aktenzeichen
CT/EP 95/04122

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J9/12 C09K3/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08J C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	WO,A,94 17133 (SEALED AIR CORP ;LEE SHAU TARNG (US)) 4.August 1994 siehe Seite 12, Zeile 26-36 siehe Seite 14; Beispiele 1,2,5; Tabelle 1 siehe Ansprüche	1-3,7,9, 17 10-12

X A	WO,A,91 12287 (DOYLE EARL N) 22.August 1991 siehe Seite 5, Zeile 5-12 siehe Seite 5, Zeile 16-29 siehe Ansprüche	1 4,5, 17-22

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22.März 1996	18.04.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Oudot, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04122

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8947 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 89-343299 & JP,A,01 254 742 (SEKISUI PLASTICS KK) , 11.Oktober 1989 siehe Zusammenfassung ---	1-3,6, 9-11,16, 17,20
A	EP,A,0 155 876 (AIR LIQUIDE) 25.September 1985 siehe Seite 3, Zeile 10-17 siehe Ansprüche 1-7 ---	1-3,20
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7746 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 77-81827Y & JP,A,52 117 957 (ASAHI DOW KK) , 3.Oktober 1977 siehe Zusammenfassung ---	1-3,6,9, 10,17,20
A	JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS, Bd. 27, Nr. 2, 1.März 1991 Seiten 192-205, XP 000238081 HUBER L M ET AL 'ALTERNATE BLOWING AGENTS IN PMDI AND TDI APPLIANCE FOAMS' -----	1,4,5, 17-22

1

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu[redacted]e zur selben Patentfamilie gehören

[redacted]nalc s Aktenzeichen
[redacted]T/EP 95/04122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9417133	04-08-94	US-A-	5348984	20-09-94
		AU-B-	5989994	15-08-94
		US-A-	5462974	31-10-95
WO-A-9112287	22-08-91	CA-A-	2075975	14-08-91
		EP-A-	0517858	16-12-92
EP-A-0155876	25-09-85	FR-A-	2560064	30-08-85
		AU-B-	573490	09-06-88
		AU-B-	3908485	05-09-85
		CA-A-	1270745	26-06-90
		JP-A-	60210693	23-10-85
		US-A-	4626376	02-12-86

BNSDOCID: <WO___9614354A1_I_>

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C08J 9/12, C09K 3/30	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/14354
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Mai 1996 (17.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04122

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Oktober 1995 (20.10.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 39 082.3 2. November 1994 (02.11.94) DE
195 02 708.6 28. Januar 1995 (28.01.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KRÜCKE, Werner [DE/DE]; Ferdinand-Wallbrecht-Strasse 52, D-30163 Hannover (DE).

(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharma Deutschland GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, PL, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 13. Februar 1997 (13.02.97)

(54) Title: FOAMING AGENTS CONTAINING LIQUID CARBON DIOXIDE

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGES KOHLENDIOXID ENTHALTENDE TREIBMITTEL

(57) Abstract

The invention concerns a process for preparing foamed plastics, wherein a liquid foaming agent composition containing carbon dioxide liquefied under pressure is used. In addition to the carbon dioxide liquefied under pressure, all conventional liquid physical foaming agents such as alcohols, aliphatic or cyclical hydrocarbons, halogenous hydrocarbons or halogenous ethers can be used. The process is suitable in particular for preparing foamed polyethylene, polystyrene or polyurethane plastics. Foaming agent compositions containing carbon di xide liquefied under pressure are also suitable for producing single or multi-component polyurethane foamed materials. In addition to the carbon di xide liquefied under pressure all conventional liquid physical foaming agents such as ethers, ketones, aliphatic or cyclical hydrocarbons, halogenous hydrocarbons or halogenous ethers can be used. The invention further concerns a process for preparing these foaming agent compositions.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe, bei dem man eine flüssige Treibmittelzusammensetzung einsetzt, welche unter Druck verflüssigtes Kohlendioxid enthält. Neben dem unter Druck verflüssigtem Kohlendioxid können dabei alle üblichen flüssigen physikalischen Treibmittel wie Alkohole, aliphatische oder cyclische Kohlenwasserstoffe, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe oder halogenhaltige Ether verwendet werden. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung geschäumter Polyethlen-, Polystyrol- oder Polyurethan-Kunststoffe. Treibmittelzusammensetzungen, welche unter Druck verflüssigtes Kohlendioxid enthalten, eignen sich auch zur Erzeugung von Einkomponenten- oder Mehrkomponenten-Polyurethan-Schaumstoffen. Neben dem unter Druck verflüssigtem Kohlendioxid können auch hier alle üblichen flüssigen physikalischen Treibmittel wie Ether, Ketone, aliphatische oder cyclische Kohlenwasserstoffe, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe oder halogenhaltige Ether eingesetzt werden. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Treibmittelzusammensetzungen beschrieben.

BNSDOCID: <WO___9614354A1_IA>

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich
AU	Australien
BB	Barbados
BE	Belgien
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarien
BJ	Benin
BR	Brasilien
BY	Belarus
CA	Kanada
CF	Zentrale Afrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CM	Kamerun
CN	China
CS	Tschechoslowakei
CZ	Tschechische Republik
DE	Deutschland
DK	Dänemark
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Gabon
GB	Vereinigtes Königreich
GE	Georgien
GN	Guinea
GR	Griechenland
HU	Ungarn
IE	Irland
IT	Italien
JP	Japan
KE	Kenya
KG	Kirgisistan
KP	Demokratische Volksrepublik Korea
KR	Republik Korea
KZ	Kasachstan
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LU	Luxemburg
LV	Lettland
MC	Monaco
MD	Republik Moldau
MG	Madagaskar
ML	Mali
MN	Mongolei
MR	Mauretanien
MW	Malawi
NE	Niger
NL	Niederlande
NO	Norwegen
NZ	Neuseeland
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SI	Slowenien
SK	Slowakei
SN	Senegal
TD	Tschad
TG	Togo
TJ	Tadschikistan
TT	Trinidad und Tobago
UA	Ukraine
US	Vereinigte Staaten von Amerika
UZ	Usbekistan
VN	Vietnam

BNSDOCID: <WO___9614354A1_IA>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
/EP 95/04122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J9/12 C09K3/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,94 17133 (SEALED AIR CORP ;LEE SHAU TARNG (US)) 4 August 1994	1-3,7,9, 17
A	see page 12, line 26-36 see page 14; examples 1,2,5; table 1 see claims	10-12

X	WO,A,91 12287 (DOYLE EARL N) 22 August 1991	1
A	see page 5, line 5-12 see page 5, line 16-29 see claims	4,5, 17-22

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 March 1996	18.04.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Oudot, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/ 95/04122

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8947 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 89-343299 & JP,A,01 254 742 (SEKISUI PLASTICS KK) , 11 October 1989 see abstract	1-3,6, 9-11,16, 17,20
A	EP,A,0 155 876 (AIR LIQUIDE) 25 September 1985 see page 3, line 10-17 see claims 1-7	1-3,20
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7746 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 77-81827Y & JP,A,52 117 957 (ASAHI DOW KK) , 3 October 1977 see abstract	1-3,6,9, 10,17,20
A	JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS, vol. 27, no. 2, 1 March 1991 pages 192-205, XP 000238081 HUBER L M ET AL 'ALTERNATE BLOWING AGENTS IN PMDI AND TDI APPLIANCE FOAMS'	1,4,5, 17-22

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. [redacted] patent family members

Internatio Application No
PCT/[redacted]95/04122

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9417133	04-08-94	US-A-	5348984	20-09-94
		AU-B-	5989994	15-08-94
		US-A-	5462974	31-10-95
WO-A-9112287	22-08-91	CA-A-	2075975	14-08-91
		EP-A-	0517858	16-12-92
EP-A-0155876	25-09-85	FR-A-	2560064	30-08-85
		AU-B-	573490	09-06-88
		AU-B-	3908485	05-09-85
		CA-A-	1270745	26-06-90
		JP-A-	60210693	23-10-85
		US-A-	4626376	02-12-86

BNSDOCID: <WO 9605681A1_IA>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

[redacted] Aktenzeichen
PCT/EP 95/04122

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J9/12 C09K3/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08J C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	WO,A,94 17133 (SEALED AIR CORP ;LEE SHAU TARNG (US)) 4.August 1994 siehe Seite 12, Zeile 26-36 siehe Seite 14; Beispiele 1,2,5; Tabelle 1 siehe Ansprüche	1-3,7,9, 17 10-12
X A	--- WO,A,91 12287 (DOYLE EARL N) 22.August 1991 siehe Seite 5, Zeile 5-12 siehe Seite 5, Zeile 16-29 siehe Ansprüche	1 4,5, 17-22
	--- -/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22.März 1996	18.04.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Oudot, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

BNSDOCID: <WO___9614354A1_IA>

INTERNATIONALER [redacted]ECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
[redacted]/EP 95/04122

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8947 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 89-343299 & JP,A,01 254 742 (SEKISUI PLASTICS KK) , 11.Oktober 1989 siehe Zusammenfassung ---	1-3,6, 9-11,16, 17,20
A	EP,A,0 155 876 (AIR LIQUIDE) 25.September 1985 siehe Seite 3, Zeile 10-17 siehe Ansprüche 1-7 ---	1-3,20
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7746 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 77-81827Y & JP,A,52 117 957 (ASAHI DOW KK) , 3.Oktober 1977 siehe Zusammenfassung ---	1-3,6,9, 10,17,20
A	JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS, Bd. 27, Nr. 2, 1.März 1991 Seiten 192-205, XP 000238081 HUBER L M ET AL 'ALTERNATE BLOWING AGENTS IN PMDI AND TDI APPLIANCE FOAMS' -----	1,4,5, 17-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, [redacted]ben Patentfamilie gehören

Internatic[redacted]s Aktenzeichen
PCT[redacted]95/04122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9417133	04-08-94	US-A-	5348984	20-09-94
		AU-B-	5989994	15-08-94
		US-A-	5462974	31-10-95
WO-A-9112287	22-08-91	CA-A-	2075975	14-08-91
		EP-A-	0517858	16-12-92
EP-A-0155876	25-09-85	FR-A-	2560064	30-08-85
		AU-B-	573490	09-06-88
		AU-B-	3908485	05-09-85
		CA-A-	1270745	26-06-90
		JP-A-	60210693	23-10-85
		US-A-	4626376	02-12-86

BNSDOCID: <WO___9614354A1_IA>